

DE 3536716

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

**Silicic acid heteropolycondensate compsns. contg. silane hydrolysates - oxides, crosslinking agents, comonomers, are hardened by heat or UV to adhesives and sealants useful for double glazing laminates etc.**

**Patent Assignee:** FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU ); PHILIPP G (PHIL-I)

**Inventor:** PATZELT H; SCHMIDT H

**Abstract (Basic):** DE 3536716 A

Adhesive and sealant compsns. based on silicic acid heteropolycondensates contain (A) a silicic acid heteropolycondensate(s) of (B) a polymn. or crosslinking catalyst and opt. (C) a monomer or prepolymer copolymerisable with (A). (A) is obtd. by condensn. of (a) at least one organosilane.  $R_mSiX_{4-m}$  (I). In (I), R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, alkenyl-aryl, aralkenyl or arylalkyl; X = H, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, or  $-NR'_2$ , (R = h or alkyl); m = 1, 2 or 3, and opt. one or more of components (b) and/or (c) and/or (d). (b) is one or more silicon functional silanes  $SiX_4$  (II), X = as above except that not all X are H. (c) is one or more organofunctional silanes  $R_n(R''Y)_pSiX_{(4-n-p)}$  (III). In (III), R, X = as above; R'' = alkylene, alkenylene, arylene, alkylenarylene or alkenylenarylene residues interrupted by -O-, -S- or -NH-; Y = halogen or opt. substd. amino, amide, aldehyde, alkylcarbonyl, carboxy, hydroxy, mercapto, cyano, alkoxy, alkoxy carbonyl, sulphonic acid, phosphoric acid, (meth)acryloxy, epoxy or vinyl; n = 0, 1 or 2; p = 1, 2 or 3; n + p = 1, 2 or 3. (d) is one or more low volatility Gp II-Va or sub-Gps. IVb or Vb oxides soluble in the reaction medium or cpds. forming these under reaction conditions, opt. in presence of an organic solvent and a condensn. catalyst.

**USE/ADVANTAGE** - The compsns. are used for laminating or sealing glass, metals, plastics etc. esp. for double glazing and for noise and fire protection glass laminates, and hardened by heat or UV. The adhesives are flexible and resistant to water penetration and temp. change causing condensn. and corrosion of metal components. The compsns. may be pre-hardened before use to increase their viscosity, and for double glazing sheets have good adhesion between -30 and +80 deg. C at pressure of 0.5-1.5 bar with a water vapour permeability of less than 1.3 g H<sub>2</sub>O/sq.m./24 hrs..

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3536716 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 36 716.4  
㉑ Anmeldetag: 15. 10. 85  
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 87

⑤ Int. Cl. 4:  
**C 09 J 3/16**  
C 09 K 3/10  
B 32 B 7/12  
B 32 B 17/06  
C 03 C 27/10  
E 06 B 3/66

DE 3536716 A1

㉓ **Anmelder:**

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

㉔ **Vertreter:**

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., PAT.-ANW., 8000  
München

㉕ **Erfinder:**

Philipp, Gottfried, Dr., 8702 Kist, DE; Schmidt,  
Helmut, Dr., 8708 Höchberg, DE; Patzelt, Helmut, Dr.,  
8702 Kist, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ **Kleb- und Dichtungsmassen und deren Verwendung**

Für das Abdichten und Verbinden von Substraten aus  
Werkstoffen, wie Glas, Metall oder Kunststoffen, geeignete  
Kleb- und Dichtungsmassen enthalten (A) ein Kieselsäure-  
heteropolykondensat, das erhalten worden ist durch Hydro-  
lyse und Kondensation von Organosilanen und gegebenen-  
falls siliciumfunktionellen Silanen, organofunktionellen Si-  
lanen und/oder Oxidkomponenten; (B) einen Polymerisa-  
tions- oder Vernetzungskatalysator und (C) gegebenenfalls  
ein mit dem Kieselsäureheteropolykondensat copolymeri-  
sierbares organisches Monomer oder Prepolymer.

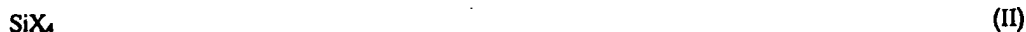
DE 3536716 A1

## Patentansprüche

1. Kleb- und Dichtungsmassen auf Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten, enthaltend  
 (A) mindestens ein Kieselsäureheteropolykondensat, das erhalten worden ist durch Kondensation v n  
 5 (a) einem oder mehreren Organosilanen der Formel I



10 in der R Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl bedeutet, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe  $-NR'_2$  ( $R' =$  Wasserstoff oder Alkyl) darstellt und m den Wert 1, 2 oder 3 hat;  
 und gegebenenfalls einer oder mehreren der folgenden Komponenten (b) und/oder (c) und/oder (d):  
 (b) einem oder mehreren siliciumfunktionellen Silanen der allgemeinen Formel II



15 in der X die vorstehende Bedeutung hat, jedoch nicht alle Reste X Wasserstoff sind;  
 (c) einem oder mehreren organofunktionellen Silanen der allgemeinen Formel III



20 in der R und X die vorstehende Bedeutung haben, R'' Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Alkenylenarylen bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder  $-NH$ -Gruppen unterbrochen sein können, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfon-  
 25 säure-, Phosphorsäure-, Acyloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe ist, n den Wert 0, 1 oder 2 und p den Wert 1, 2 oder 3 haben, wobei  $n + p$  den Wert 1, 2 oder 3 hat;

(d) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems oder einer oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente;

gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators,

(B) mindestens einen Polymerisations- oder Vernetzungskatalysator sowie gegebenenfalls

35 (C) mindestens ein mit dem Kieselsäureheteropolykondensat copolymerisierbares organisches Monomer oder Prepolymer.

2. Kleb- und Dichtungsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht, 0,01 bis 5 Gewichtsprozent der Komponente (B) und 0 bis 50 Gewichtsprozent der Komponente (C) enthalten.

40 3. Kleb- und Dichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Kieselsäureheteropolykondensats (A), bezogen auf die Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 50 bis 100 Molprozent der Komponente (a), 0 bis 50 Molprozent der Komponente (b), 0 bis 50 Molprozent der Komponente (c) und 0 bis 30 Molprozent der Komponente (d) verwendet worden sind.

45 4. Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Kieselsäureheteropolykondensats (A) die Ausgangskomponenten nicht-hydrolytisch oder in Gegenwart einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert und anschließend unter Zugabe mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist weiterkondensiert worden sind.

50 5. Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (B) ein thermisch oder UV-aktiver Polymerisations- oder Vernetzungskatalysator ist.

6. Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 ist 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) ein (Meth)acrylmonomer oder -präpolymer ist.

7. Verwendung der Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verbinden oder Abdichten von Substraten aus Glas, Metallen, Kunststoffen oder anderen Werkstoffen.

8. Verwendung der Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verschließen von Ganzglas-Doppelscheiben.

9. Verwendung der Kleb- und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Verbund- und Einglasungsmaterial, insbesondere für Schalldämm- und Brandschutz-Verbundgläser.

60 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kleb- und Dichtungsmasse thermisch und/oder durch UV-Bestrahlung gehärtet wird.

## Beschreibung

65 Die Erfindung betrifft Kleb- und Dichtungsmassen auf Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten, die sich zum Verbinden oder Abdichten von Substraten aus Glas, Metall, Kunststoff oder anderen Werkstoffen eignen, insbesondere aber für Glassubstrate.

Eine dauerhafte, mechanisch und thermisch beständige Verbindung von Glasscheiben der Abdichtung von

sogenannten Ganzglas-Doppelscheiben ist mit rein organischen Kleb- und Dichtungsmassen nur schwer erzielbar, da die auf der Glasoberfläche stets vorhandene Wasserhaut die Haftung des Dichtungsmaterials beeinträchtigt. Insbesondere unter Feuchteeinfluß und bei Temperaturänderungen entstehen zusätzliche Haftungsverluste, die zu Ablösungen oder Wasserdampfeinbrüchen mit damit verbundener Trübung der Scheiben und Korrosion von Metallteilen führen.

Mit herkömmlichen Kleb- und Dichtungsmassen auf Siliconbasis wird zwar eine etwas bessere Glashaftung als mit rein organischen Klebstoffen erzielt, jedoch versprechen diese Materialien bei tiefen Temperaturen bzw. zeigen eine zu starke Viskositätsniedrigung bei höheren Temperaturen, so daß es insbesondere bei höherer mechanischer Belastung ebenfalls zu Undichtigkeiten kommt.

Ziel der Erfindung ist es daher, Kleb- und Dichtungsmassen bereitzustellen, die ausgezeichnete Substrathaftung, vor allem gegenüber Glas, aufweisen und innerhalb eines breiteren Temperaturbereichs und bei höherer mechanischer Belastung als herkömmliche Kleb- und Dichtungsmassen dauerhafte, mechanisch und temperaturwechselbeständige Abdichtungen und Verklebungen ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte organisch modifizierte Silicate, die im Molekülgerüst eine organisch vernetzbare (z. B. polymerisierbare) Gruppe aufweisen, bei zusätzlicher Quervernetzung mit sich selbst, einem ähnlichen Kieselsäureheteropolykondensat oder anderen reaktiven Monomeren oder Prepolymeren Produkte ergeben, die zusätzlich zu der bekannt guten Substrathaftung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Silanolgruppen des Polykondensats und der Substratoberfläche überraschend dauerhafte, wasser-, druck-, temperatur- und temperaturwechselbeständige Abdichtungen und Klebverbindungen ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung sind Kleb- und Dichtungsmassen auf Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten, enthaltend

(A) mindestens ein Kieselsäureheteropolykondensat, das erhalten worden ist durch Kondensation von  
(a) einem oder mehreren Organosilanen der Formel I

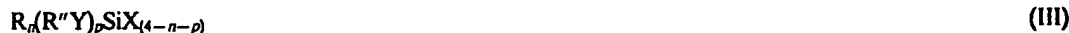


in der R Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl bedeutet, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe  $-NR'_2$  ( $R' =$  Wasserstoff oder Alkyl) darstellt und  $m$  den Wert 1, 2 oder 3 hat;

und gegebenenfalls einer oder mehreren der folgenden Komponenten (b) und/oder (c) und/oder (d):  
(b) einem oder mehreren siliciumfunktionellen Silanen der allgemeinen Formel II



in der X die vorstehende Bedeutung hat, jedoch nicht alle Reste X Wasserstoff sind;  
(c) einem oder mehreren organofunktionellen Silanen der allgemeinen Formel III



in der R und X die vorstehende Bedeutung haben,  $R''$  Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylenaryl- oder Alkenylenaryl- bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder  $-NH$ -Gruppen unterbrochen sein können, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acyloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe ist,  $n$  den Wert, 0, 1 oder 2 und  $p$  den Wert 1, 2 oder 3 haben, wobei  $n + p$  den Wert 1, 2 oder 3 hat;

(d) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems oder einer oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente;  
gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators,

(B) mindestens einen Polymerisations- oder Vernetzungskatalysator sowie gegebenenfalls

(C) mindestens ein mit dem Kieselsäureheteropolykondensat copolymerisierbares organisches Monomer oder Prepolymer.

#### Kieselsäureheteropolykondensat A

Das Kieselsäureheteropolykondensat (A) ist aufgebaut aus Struktureinheiten, die sich von den Ausgangskomponenten (a) sowie gegebenenfalls einer oder mehreren der Komponenten (b), (c) und/oder (d) ableiten.

In den vorstehenden Formel I, II und III können mehrmals vorhandene Reste R,  $R'$ ,  $R''$ , X bzw. Y bei einer Verbindung jeweils die gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

Die Alkylreste bedeuten z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl.

Die Arylreste enthalten z. B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Phenyl und Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt ist.

Die Alkenylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10

Kohlenstoff und insbesondere niedere Alkenylreste, wie Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Die Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylarylen-, Alkenylarylen-, Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl- und die substituierten Aminoreste oder Amidreste Y leiten sich z. B. von den vorstehend genannten Alkyl-, Aryl- und Alkenylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek- und tert-Butoxy, Isobutoxy,  $\beta$ -Methoxyethoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Ethylen, Propylen, Butylen, Phenyl, Toluyl, Benzyl, Styryl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituenten tragen, z. B. Halogenatome, niedere Alkylreste, Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppen.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt und Chlor besonders bevorzugt.

Vorzugsweise haben m den Wert 2, n den Wert 0 und p den Wert 1.

Spezielle Beispiele für Organosilane (a) sind:

$\text{CH}_3\text{—Si—Cl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—Si—Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—Si—(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—Si—(OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—Si—(OOCCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{—Si—Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{=CH)—Si—Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{—Si—Cl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—Si—Cl}$ ,  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{—Si—Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{=CH)—Si—CH}_2\text{—Si—Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{—Si—(OCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{—Si—(OCH}_3)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—Si—Cl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—Si—Cl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Si—(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Si—(CH}_3\text{COO)}_3$ ,  $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{—Si—OH}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—Si—(OH)}_2$ .

Spezielle Beispiele für siliciumfunktionelle Silane (b) sind:

$\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{Si(OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{Si(CH}_3\text{COO)}_4$ .

Bei den organofunktionellen Silanen (c) kann die Brückengruppe R" gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder —NH-Gruppen unterbrochen sein. Vorzugsweise entstehen auf diese Art 2 bis 10 sich wiederholende Struktureinheiten.

Spezielle Beispiele für organofunktionelle Silane (c) sind:

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—OH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{—Si—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—Cl}$ ,

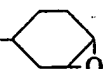
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—CN}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—SH}$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—NH—C}_2\text{H}_4\text{—NH}_2$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—NH—C}_2\text{H}_4\text{—NH—C}_2\text{H}_4\text{—NH}_2$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—O—C(=O)—C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—C}_3\text{H}_6\text{—O—CH}_2\text{—CH(CH}_2\text{OCH}_2\text{)—CH}_2$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{—Si—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$  

Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968).

Anstelle der monomeren Silane (a), (b) und (c) können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d. h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100.

Als Komponente (d) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die Komponente (d) von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Sn, Pb, P, As, Sb, Ti, Zr und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, B, Al, Sn, P, Ti und Zr besonders bevorzugt sind.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  bevorzugt und  $\text{B}_2\text{O}_3$  besonders bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z. B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester, Halogenide und Salze. Ferner eignen sich Hydroxide, wie  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$ , Halogenide, wie  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{PCl}_5$ , und Alkoxide, wie  $\text{NaOR}$ ,  $\text{KOR}$ ,  $\text{Ca(OR)}_2$ ,  $\text{Al(OR)}_3$ ,  $\text{Ti(OR)}_4$  oder  $\text{Zr(OR)}_4$ , wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Ebenfalls verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z. B. Acetate, basische Acetate, z. B. basisches Bleiacetat und Formiate.

Die Auswahl der Ausgangskomponenten für das Kieselsäureheteropolykondensat (A) erfolgt derart, daß das erhaltene Produkt reaktive Gruppen aufweist, die in Gegenwart des Katalysators (B) sowie des gegebenenfalls verwendeten organischen Monomers oder Prepolymers (C) eine organische Vernetzungsreaktion eingehen. Beispiele für derartige vernetzbare Gruppen sind polymerisierbare Gruppen, wie Vinyl, Allyl, Methacryloxypro-

pyl und Glycid xypr pyl, sowie einer Additionsreaktion zugängliche Gruppen, z. B. Methyl oder Amino.

Im allgemeinen werden, bezogen auf die Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 50 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 Molprozent der Komponente (a), 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Molprozent der Komponente (b), 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Molprozent der Komponente (c) und 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Molprozent der Komponente (d) eingesetzt.

Zur Herstellung des Kieselsäureheteropolykondensats (A) werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mengenverhältnis hydrolysiert und polykondensiert. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung derart, daß man die Ausgangskomponenten nicht-hydrolytisch oder mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Zur Vorkondensation wird vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel angewandt, z. B. ein Alkohol, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether, wie Dimethoxyethan, ein Ester, wie Dimethylglykolacetat, oder ein Keton, wie Aceton oder Methylethylketon.

Gegebenenfalls erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, z. B. einer Protonen oder Hydroxylionen absplattendenden Verbindung oder eines Amins. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z. B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z. B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

Gegebenenfalls kann man zunächst eine oder mehrere Ausgangskomponenten oder einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die restlichen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend nach dem Verfahren der Vorkondensation oder Weiterkondensation co-kondensieren.

Die Vorkondensation wird soweit geführt, daß das entstehende Vorkondensat noch flüssige Konsistenz hat.

Die anschließende Weiterkondensation des Vorkondensats, vorzugsweise der eingedampften Lösung des Vorkondensats, erfolgt in Gegenwart mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlich ist, vorzugsweise jedoch mit einer überstöchiometrischen Wassermenge. Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysators, wobei saure Katalysatoren bevorzugt sind. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z. B. bis zu 5 Mol/Liter betragen. Bei der Weiterkondensation kann gegebenenfalls auch eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittel anwesend sein oder zugesetzt werden.

Die Weiterkondensation erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 80°C. Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur etc. Im allgemeinen wird die Weiterkondensation soweit geführt, daß das erhaltene Kieselsäureheteropolykondensat noch genügend freie Silanolgruppen aufweist und nach Abdampfen des gegebenenfalls verwendeten organischen Lösungsmittels hochviskos, jedoch noch gießbar ist.

Das erhaltene Polykondensat kann gegebenenfalls noch einer einige Minuten bis mehrere Stunden dauernden Wärmebehandlung bei 50 bis 250°C unterzogen werden, um die Reaktivität und Plastizität einzustellen.

#### Katalysator B

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtungsmassen enthalten einen Polymerisations- oder Vernetzungskatalysator, der beim Aushärten der Massen eine organische Quervernetzung des anorganischen (silicatischen) Grundgerüsts der Kieselsäureheteropolykondensate bewirkt.

Für die thermisch initiierte organische Quervernetzung geeignete Katalysatoren sind z. B. organische Peroxide, vorzugsweise Diacylperoxide, wie Benzoylperoxid und Lauroylperoxid; Ketoperoxide, wie Acetonperoxid und Cyclohexanonperoxid; Kohlenwasserstoffperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Decahydronaphthalinhydroperoxid; Dikohlenwasserstoffperoxide, wie Di-tert-butylperoxid und Dicumylperoxid; Perketale, wie 1,1-Di-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester, wie tert-Butylperbenzoat, tert-Butylperoxyisopropylpercarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, Butylcyclohexylpercarbonat, Bicyclohexylperoxydicarbonat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperoctoat und tert-Butylpermaleinat; sowie Acetylcyclohexansulfonylperoxid. Ebenfalls geeignet sind übliche Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril.

Für die UV-initiierte organische Quervernetzung eignen sich übliche UV-Initiatoren, wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzildimethylketal, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, Benzoinbutylether, Benzoinethylether, Benzophenon und Benzoin.

Der Katalysator wird gewöhnlich in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kleb- und Dichtungsmasse, eingesetzt.

#### Reaktives Monomer oder Prepolymer C

Zur Verbesserung der Elastizität, der mechanischen Festigkeit und anderer Anwendungseigenschaften enthalten die Kleb- und Dichtungsmassen gegebenenfalls ein mit dem Kieselsäureheteropolykondensat reaktives, z. B. copolymerisierbares, organisches Monomer oder Prepolymer. Hierbei sind (Meth)acrylmonomere und -prepolymere bevorzugt, z. B. (Meth)acrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Ethylenglykolmono(meth)acrylat, Diethylenglykolmono(meth)acrylat, Diethylenglyklimo-

no(meth)acrylat, Triethylenglyk lmono(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglyk ldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat und Trimethylolpropantri(meth)acrylat sowie Prepolymere dieser Monomeren. Die Bezeichnung "(Meth)acryl" bezieht sich sowohl auf Acrylsäureverbindungen als auch Methacrylsäureverbindungen.

Die Komponente (C) ist jedoch nicht auf diese (Meth)acrylmonomeren und -prepolymeren beschränkt, sondern es können auch andere copolymerisierbare Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Allylverbindungen, wie Allylalkohol und Allylglycidylether; N-Vinylpyrrolidon; Styrol; Divinylbenzol; Diallylphthalat; Dihydroxyverbindungen, wie Bisphenol A; und Aminoverbindungen, wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure.

Der Mengenanteil der Komponente (C) beträgt gewöhnlich 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kleb- und Dichtungsmasse.

#### Andere Additive

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) können die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtungsmassen andere übliche Additive enthalten, z. B. organische Lösungsmittel, Färbemittel, (Farbstoffe oder Pigmente), Füllstoffe und Oxidationsinhibitoren.

#### Anwendung

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtungsmassen können nach üblichen Methoden auf das abzudichtende oder zu verklebende Substrat aufgebracht werden, z. B. durch Aufstreichen, Aufwalzen oder Einpressen mittels geeigneter Spritzen oder Pressen. Gegebenenfalls kann vor der Anwendung eine thermische oder photochemische Vorhärtung durchgeführt werden, um die Viskosität der Kleb- und Dichtungsmasse zu erhöhen.

Anschließend werden die Kleb- und Dichtungsmassen thermisch oder durch Bestrahlung, z. B. mit IR- oder UV-Strahlung, gehärtet. Für die thermische Härtung werden Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, angewandt. Bei temperaturempfindlichen Substraten, z. B. zum Verschließen von Ganzglas-Doppelscheiben, ist die UV-Härtung bevorzugt, die mit üblichen UV-Lichtquellen durchgeführt wird, z. B. Quecksilberlampen.

Die Aushärtung der Kleb- und Dichtungsmassen kann bei Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck an der Luft oder in einer Inertatmosphäre erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtungsmassen eignen sich zum Verbinden und Abdichten von Substraten aus den verschiedensten Werkstoffen, z. B. aus Glas, Metallen, wie Aluminium, oder Kunststoffen, wie Polycarbonat.

Aufgrund ihrer in einem breiten Temperaturbereich beständig guten elastischen und Klebeigenschaften können die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtungsmassen z. B. als Verbund- und Einglasungsmaterial, insbesondere für Schalldämm- und Brandschutz-Verbundgläser verwendet werden.

Ein weiteres spezielles Anwendungsgebiet ist der Verschluß von Ganzglas-Doppelscheiben. Hierbei werden ausgezeichnet haftende Dichtungspfropfen erhalten, die zwischen -30 und +80°C und im Druckbereich von 0,5 bis 1,5 bar temperaturwechselbeständig sind und eine Wasserdampfdurchlässigkeit  $\leq 1,3 \text{ g H}_2\text{O}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$  zeigen. Zur weiteren Verminderung der Wasserdampfdurchlässigkeit kann die Abdichtungsstelle zusätzlich mit einer Aluminiumfolie überklebt werden, wobei sich die ebenfalls gute Haftung des Dichtungsmaterials auf metallischen Oberflächen positiv auswirkt.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiel

##### Herstellung eines Kieselsäureheteropolykondensats

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüsteten Kolben werden 6000 ml wasserfreies Ethanol zum Sieden erhitzt und gerührt, worauf man eine Mischung von 1100 g (7,80 Mol) Methylvinylchlorosilan, 988 g (3,90 Mol) Diphenyldichlorsilan und 62 g (0,25 Mol) Tetraethoxysilan so rasch zutropft, daß die Ethanollösung refluxiert. Nach Zugabe der Silankomponenten wird weitere 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt; dabei entweichen über den Rückflußkühler Chlorwasserstoff und Ethylchlorid, die in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen werden. Es entsteht eine schwach gelbe, klare Lösung, aus der das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 70°C abgezogen wird. Das als Rückstand erhaltene Vorkondensat stellt eine leicht viskose, schwach gelbe Flüssigkeit dar. Das Vorkondensat wird 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann solange mit Ethanol gewaschen, bis es pH 5 aufweist. Das Waschen mit Ethanol erfolgt hierbei jeweils derart, daß man 50 Vol.-% Ethanol zusetzt und dann die Lösung im Wasserstrahlvakuum bei 70°C eindampft.

Zur Weiterkondensation wird das eingedampfte Vorkondensat in 1800 ml Aceton gelöst, worauf man potentiometrisch den HCl-Gehalt der Lösung bestimmt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze rasch mit 887 ml (49,20 M l H<sub>2</sub>O) einer Mischung aus Wasser und wässriger 1N HCl versetzt. Die Menge an wässriger 1N HCl wird so gewählt, daß in der Mischung aus Vorkondensat, Aceton und Wasser 10<sup>1</sup> Mol/l HCl enthalten sind.

Das Wasser wird so rasch zutropft, daß keine Emulsion (Trübung) entsteht. Danach wird die klare Lösung 30 Minuten am Sieden gehalten, wobei nach 20 bis 30 Minuten allmählich eine weiße Trübung durch das ausfallende Kondensat auftritt. Die trübe Emulsion wird im Wasserstrahlvakuum bei 70°C eingedampft.

Der viskose, weiße, trübe Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Vakuum und kräftigem Rühren gehalten, wobei das Produkt silicatisch aushärtet. Der Härungsverlauf wird IR-spektroskopisch und viskosimetrisch verfolgt, wobei darauf geachtet wird, daß noch freie Silanolgruppen vorhanden sind.

Das schließlich erhaltene Produkt ist klar und gelblich, bei Raumtemperatur hochviskos, aber noch gießbar, und wird mit zunehmender Temperatur dünnflüssiger.

#### Photochemische Vorhärtung des Kieselsäureheteropolykondensats

In einen Kolben werden 50,0 g des erhaltenen Kieselsäureheteropolykondensats (Zusammensetzung in Gewichtsprozent: 65 MeViSiO/32,5 Ph<sub>2</sub>SiO/2,5SiO<sub>2</sub>) und 55,0 mg (0,11 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Mischung) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon eingewogen. Der Kolben wird verschlossen und in ein Ölbad von 60°C gestellt. Bei dieser Temperatur wird der Kolbeninhalt 20 Minuten gerührt. Anschließend wird die homogene Mischung in 2 ml-Polypropylen-Einwegspritzen umgefüllt, wobei eventuell entstehende Luftblasen dadurch entfernt werden, daß man die Spritzen mit dem Stempel nach unten 20 Minuten in einen Trockenschrank von 80°C stellt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Spritzen ca. 25 Minuten von gegenüberliegenden Seiten mit UV-Licht aus zwei 300-W-UV-Lampen bestrahlt, wobei man mit einem Ventilator kühlt. Der Abstand zwischen jeder Lichtquelle und der Probe beträgt 5 cm, zwischen Ventilator und Probe 15 cm.

#### Verschließen von Ganzglas-Doppelscheiben mit dem photochemisch vorgehärteten Dichtungsmaterial

Das vorstehend erhaltene vorgehärtete und dadurch teilweise organisch quervernetzte Dichtungsmaterial wird spätestens 48 Stunden nach der Vorhärtung aus den Polypropylenspritzen in die Öffnungen von zu verschließenden Ganzglas-Doppelscheiben derart eingespritzt, daß keine Gasblasen in den Dichtungspfpfen entstehen. Zur Aushärtung des Dichtungsmaterials wird dann 45 Minuten mit einer 300 W UV-Lampe bestrahlt, die in einem Abstand von 5 cm senkrecht zum Dichtungspfpfen angeordnet ist.



- Leerseite -